

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04372674 A**

(43) Date of publication of application: **25 . 12 . 92**

(51) Int. Cl

C09D133/24
C08F220/54

(21) Application number: **03177397**

(22) Date of filing: **21 . 06 . 91**

(71) Applicant: **KANSAI PAINT CO LTD**

(72) Inventor: **NAKAYAMA YOSEI**
SUGISHIMA MASAMI
HIRATA NOBUHITO

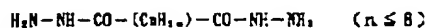
(54) **ORDINARY TEMPERATURE DRYING,
CROSSLINKABLE WATER-BASED COATING
RESIN COMPOSITION**

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a composition excellent in storage stability and in the dryability, water resistance, etc., of a coating film by incorporating a specified amount of a dihydrazide compound into an emulsion obtained by the emulsion polymerization of a polymerizable monomer mixture having a specified composition.

CONSTITUTION: A polymerizable monomer mixture which contains 2-30wt.% diacetone (meth) acrylamide, 0-1.5wt.% (meth) acrylic acid and (meth) acrylamide, 0.5-10wt.% hydroxylated monomer (e.g. 2-hydroxyethyl acrylate), 0-35wt.% styrene, and 23.5-97.5wt.% mixture of other monomers having an SP value of 8 to 9.3 is subjected to emulsion polymerization in the presence of a nonionic and/or anionic surface active agent in an amount of 0.1-6wt.% based on the mixture. The obtained emulsion is mixed with a dihydrazide compound of the formula in an amount sufficient to provide an equivalent ratio of the hydrazide group to the carbonyl group in the emulsion particles of (0.05 to 2):1.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-372674

(43) 公開日 平成4年(1992)12月25日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 133/24	P F W	7242-4 J		
C 0 8 F 220/54	M N D	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平3-177397	(71) 出願人	000001409 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)6月21日	(72) 発明者	中山 雅晴 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内
		(72) 発明者	杉島 正見 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内
		(72) 発明者	平田 信人 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内

(54) 【発明の名称】 水性常乾架橋型塗料用樹脂組成物

(57) 【要約】

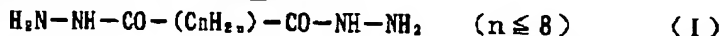
【目的】 塗料の機械安定性と貯蔵安定性、及び塗膜の乾燥性、耐水性に優れた、架橋性カルボニル基を含むエマルジョン粒子と架橋剤としてジヒドラジド化合物とから成る水性常乾塗料用組成物を得る。

【構成】 (a) ダイアセトン (メタ) アクリルアミド、(b) (メタ) アクリル酸、及び/又は (メタ) アクリルアミド、(c) 水酸基含有モノマー、(d) スチレン、及び (e) モノマー混合体の S P 値が 8.0 ~ 9.3 である (a) ~ (d) 以外のモノマー混合体を、

(f) ノニオン性及び/又はアニオン性界面活性剤存在下に乳化重合して得られるエマルジョン粒子と、ジヒドラジド化合物とから成ることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ダイアセトンアクリルアミド及び／又はダイアセトンメタクリルアミドを2～30重量%、(b) アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミドの総量を0～1.5重量%、(c) 水酸基含有モノマーを0.5～10重量%、(d) スチレンを0～35重量%、及び(e) モノマー混合体のSP値が8.0～9.3である(a)～(d)以外のモノマー混合体を23.5～97.5重量%含む*



【請求項2】 重合性モノマー混合物が、(a) ダイアセトンアクリルアミド及び／又はダイアセトンメタクリルアミドを2～20重量%、(b) アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミドの総量を0～1.5重量%、(c) 水酸基含有モノマーを0.5～10重量% (d) スチレンを0～35重量%、及び(e) モノマー混合体のSP値が8.0～9.3である、(a)～(d)以外のモノマー混合体を33.5～97.5重量%含むものである請求項1記載の水性常乾型塗料用樹脂組成物。

【請求項3】 界面活性剤がポリオキシエチレン及び／又はポリオキシプロピレン鎖含有アニオン界面活性剤である請求項1又は2の水性常乾型塗料用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

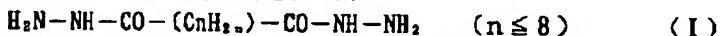
【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は水性常乾架橋型塗料用樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】 省資源、環境衛生、汚染、非危険物化（消防法）などの点から塗料の分野では水性エマルジョン塗料への関心が強くなってきている。しかし、エマルジョン塗料の造膜は、粒子の融合によるため、常乾塗料用としては、樹脂のTgを高くすることは困難である。樹脂Tgが低いことから、時には、乾燥後塗膜に粘着性が残り、耐汚染性が低下するばかりでなく、膜の強靱性が得られない。また、樹脂Tgを十分高くしようとすると、造膜性が低下し、耐水性等が問題となる。これを解決する方法として、架橋塗膜とすることが考えられる。この方法の有力な手段として、U. S. P. 3, 345, 336にカルボニル基含有エマルジョンをポリヒドラジド化合物で架橋する方法が開示されている。しかし、この方法を普通のエマルジョンに適用すると貯蔵中に架橋が進行し、事実上一液型塗料としての使用は困難である。

【0003】 これを解決する一つの方法が、特開昭63-179910号公報に開示されている。すなわち、エ※



【0005】 常乾エマルジョン塗料に本発明の水性常乾型塗料用樹脂組成物を用いることにより、エマルジョンおよび塗料の機械安定性、貯蔵安定性が良く、乾燥性、

* 重合性モノマー混合物を、(f) 重合性モノマー混合物に対して0.1～6.0重量%のノニオン性及び／又はアニオン性界面活性剤存在下に乳化重合して得られるエマルジョンに(g) 下記化学式(I)で示されるジヒドラジド化合物を、エマルジョン粒子中のカルボニル基1当量に対し、ヒドラジド基が0.05～2.0当量になる様に加えてなる水性常乾型塗料用樹脂組成物。

【化1】

※エマルジョン重合のモノマー成分としてアクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミドを比較的多量に用い、そのかわりに架橋性のモノマー量を低く押える方法である。しかし、この方法では初期における架橋性は、エマルジョン粒子中のアクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミドの各ユニットの官能基により促進されるが、架橋成分の絶対量不足のため、十分な塗膜性能を得るにはいたらない。我々は、先にこの解決のために架橋性基が多く存在しても貯蔵安定性の良い、アクリル酸、メタクリル酸のない、カチオン系のエマルジョンを提供した。（特願昭63-309639号）しかし、実際の工業面での塗料製造は、現行の製造ラインがアニオン系であるために、問題が多く、実用上不満足な点があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は前記した常乾エマルジョン塗料の問題点を、アニオンエマルジョン系で解決するべく鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。かくして、本発明に従えば、(a) ダイアセトンアクリルアミド及び／又はダイアセトンメタクリルアミドを2～30重量%、(b) アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミドの総量を0～1.5重量%、(c) 水酸基含有モノマーを0.5～10重量%、(d) スチレンを0～35重量%、及び(e) モノマー混合体のSP値が8.0～9.3である(a)～(d)以外のモノマー混合体を23.5～97.5重量%含む重合性モノマー混合物を、(f) 重合性モノマー混合物に対して0.1～6.0重量%のノニオン性及び／又はアニオン性界面活性剤存在下に乳化重合して得られるエマルジョンに(g) 下記化学式(I)で示されるジヒドラジド化合物を、エマルジョン粒子中のカルボニル基1当量に対し、ヒドラジド基が0.05～2.0当量になる様に加えてなる水性常乾型塗料用樹脂組成物が提供される。

【化2】

耐水性等に優れた塗膜が得られる。

【0006】 常乾架橋型エマルジョンについては多くの報告があり、実際に市販されているが、それらは架橋成

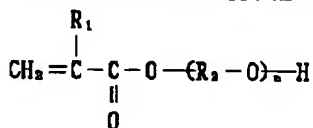
分を1~2%程度しか含有しておらず、しかも、エマルジョン状態で既に架橋しているものが多く、充分な塗膜性能を与えない。この理由は、架橋成分を多く使用するとエマルジョン状態での架橋を押えるのがむずかしく、一方、架橋を押えることが出来るものは塗膜になっても反応しないためである。

【0007】我々は、以上の問題点を解決すべく、本発明において架橋モノマーとして比較的親水性で粒子表面近くに位置するダイアセトンアクリルアミド及び/又はダイアセトンメタアクリルアミドを乳化重合モノマー成分の1つとして使用し、さらに、この架橋基がかたよらない様に、これと充分な相溶性を粒子自体が持つ様に、乳化重合モノマー成分中のスチレン量を少なくし、その他のモノマーのトータルSP値を限定した。

【0008】一方、架橋剤は、水中又は界面活性剤ミセル内にあって粒子表面に出来るだけ接しない適度の親水性を有するものである必要から低分子量のジヒドラージ化合物を使用した。

【0009】通常、乳化重合で得られるエマルジョンは機械安定性を持たせるために2~3%のアクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド等を共重合する。しかし、ジヒド化合物を架橋剤とする場合は酸の負イオン性がヒドラージのδ+電荷と引き合うこと、またアクリルアミドはその性質の似かよりにからヒドラージと強く結びつくことにより貯蔵安定性が非常に悪くなるので、本発明の乳化重合モノマー成分中のアクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミドの量は最小限とした。

【0010】ダイアセトンアクリルアミド及び/又はダイアセトンメタクリルアミドは親水性であり、ある程度の粒子表面保護作用もあるので、これが極端に多い系ではアクリル酸等の成分が少なくなっても機械安定性は保たれるが、これらが少なくなると、長時間ハケ、ローラーの作業を続けた場合、ハケ、ローラーの固まりが起る。このため、本発明ではダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミドよりも少し親水性の*



(式中のR₁は水素原子又はメチル基、R₂はエチレン基又はプロピレン基である。nは1~20、好ましくは1~10である。)

【0016】水酸基含有モノマーの具体例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート等がある。

*強い水酸基含有モノマーを共重合することにより、エマルジョンの貯蔵性を悪くすることなく長時間作業時にハケ、ローラーが固まる問題点の解決をはかった。

【0011】さらに、機械安定性、貯蔵安定性を確実にするためには界面活性剤の負イオンが粒子表面から少し離れている方が負イオンに引き寄せられたヒドラージが粒子内のカルボニル基と反応することがないので、界面活性剤としてはアニオン部分と疎水部分の間に親水性のノニオン部分を持つノニオン性アニオン界面活性剤を使用するのが好ましい。

【0012】本発明に使用されるカルボニル基含有モノマーとしては、親水性でそれ自身粒子の安定性塗膜での架橋に寄与する一方で、あまり水中に突出して貯蔵安定性のそこなわない、ダイアセトンアクリルアミドおよび/またはダイアセトンメタアクリルアミドを2~30重量%、好ましくは、3~20重量%更に好ましくは5~15重量%使用する。2重量%より少ない量であると架橋点が不足し、高性能塗膜が得られない。また、30重量%より多すぎても、貯蔵安定効果が少なくなる。

【0013】本発明に使用されるアクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミドの総量は0~1.5重量%で、好ましくは1.0重量%未満である。これらモノマーは、ほとんどの工業用エマルジョンに機械安定性改良の目的で2~3%使用されている。また、本架橋反応では、その促進にこれらモノマーが有利であるが、貯蔵安定性を害するために、上記カルボニル基含有モノマー量の範囲内では、1.5重量%以上加えることは実用上好ましくない。

【0014】本発明に使用する水酸基含有モノマーは架橋性モノマーであり、カルボニル基含有モノマーよりわずかに親水性の強いもので、カルボニル基含有モノマーよりも粒子表面近くに存在するものである。

【0015】水酸基含有モノマーとしては下記化学式(II)で示されるものが使用される。

【化3】

(II)

【0017】水酸基含有モノマーの使用量は0.5~10重量%、好ましくは1~5重量%である。0.5重量%より少ないと機械安定性が悪くなり、10重量%より多いと塗膜性能が悪くなる。

【0018】本発明に使用されるスチレン量は0~35重量%であり好ましくは、20重量%以下である。スチレンは、架橋性モノマーとの相溶性に問題があり、そのために量が35重量%より多くなると親水性の架橋性モノマーの粒子内での配位置が悪くなり、十分な耐水性が

得られなくなる。

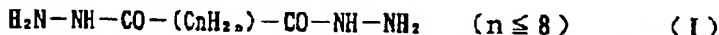
【0019】本発明に使用されるその他のモノマーは、そのトータルの性質において架橋性モノマーとの親和性を持つ必要がある。そのため少なくともその70重量%以上、好ましくは80重量%以上さらに好ましくは、90重量%以上は炭素数1～8のアルコールのアクリル酸またはメタアクリル酸とのエステル化合物を使用する。70重量%未満では架橋性モノマーとの親和性が小さくなる。これらモノマーのトータルのSP値は8.0～9.3であり、好ましくは8.3～9.0である。SP値が8.0未満又は、9.3以上であると、エマルジョンの貯蔵安定性と塗膜の耐水性等のバランスをとることが困難となる。

【0020】その他のモノマーのうち、上記以外のラジカル重合性モノマーは30重量%以下の範囲で使用でき*

$$SP = SP_1 \times f_{v1} + SP_2 \times f_{v2} + \dots + SP_n \times f_{vn}$$

上記の数式1において、 SP_1, SP_2, \dots, SP_n は各モノマーのSP値、 $f_{v1}, f_{v2}, \dots, f_{vn}$ は各モノマーのモノマー総量に対する重量分率を表す。

【0022】本発明のエマルジョン重合に使用される界面活性剤はノニオン性及び/又はアニオン性界面活性剤である。好ましい界面活性剤は疎水部分と親水性のアニオン部分の間にポリオキシエチレンまたは、ポリオキシプロピレン鎖を有するノニオン性アニオン界面活性剤である。このような界面活性剤は粒子表面に付着した場合、粒子のポリマー相と水中のアニオンとの間に親水性のノニオン界面活性部分があり貯蔵中における粒子表面での架橋をアニオンが促進することをさまたげる。このような界面活性剤の例としては、Newcol 560 SN, Newcol 560 SF, Newcol 70 7 SF, Newcol 861 SE, Newcol 1 305 SN (以上日本乳剤製)、ハイテノールシリーズ※



上記化学式(I)においてnは、0～8で好ましくは、1～6、より好ましくはn=4であるアジピン酸ジヒド

【0025】nが9以上の場合、親水性が低下し、前記界面活性剤を用いた系では、水に溶解または分散することが困難となる。架橋剤の含有量については、エマルジョン組成物中のカルボニル基1当量に対して0.05～2.0当量、好ましくは、0.2～1.2当量のヒドロ

【0026】かくして得られた水性常乾架橋型塗料用樹脂組成物には必要に応じて、着色顔料、体質顔料、増粘剤、消泡剤、顔料分散剤、その他添加剤を適宜加えて使

脱イオン水

ダイアセトンアクリルアミド

*る。使用できるモノマーの例としては、N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、ビニルピリジン、塩化ビニル、エチレン、プロピレン、メトキシエチルアクリレート、メトキシエチルメタアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルメタアクリレート、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等である。

【0021】ここで、SP値とは、溶解パラメータ (solubility parameter) の略号で、液体分子の分子間相互作用の尺度を表す。重合性モノマーのSP値は、J. Paint Technology, vol. 42, 176 (1970) にまとめられている。モノマー混合体のSP値は下記数式1を用いて計算する。

【数1】

※ズ (第一工業製薬製)、ラテムルWX, エマールNC-35, レベノールWZ (以上花王製) 等である。その使用量は0.1～6重量%、好ましくは0.2～5重量%である。0.1重量%未満では、エマルジョン重合安定性が得られにくく、6重量%を超えると、塗膜の耐水性を低下させ、粘着性も残る。なお、これら好ましい界面活性剤に、ノニオン界面活性剤を加えること、また少量であれば普通のアニオン界面活性剤を加えた系も、好ましい範囲に入る。

【0023】本発明のエマルジョン製造方法は、通常乳化重合の手法による。

【0024】得られたエマルジョンに添加する架橋剤は、適度の水溶性を持つ、下記化学式(I)の構造を有するジヒドラジド化合物である。

【化4】

用される。また、本発明品は、常乾でも十分な性能を出すことができるが、さらに加熱乾燥して造膜させても問題はない。

【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例により、更に詳細に説明する。特にことわらないかぎり、すべての部および%は重量部および重量%を示す。

【0028】1. 水性エマルジョンA～H製造例
製造例1

5リットルの4つ口フラスコに脱イオン水750部、Newcol 707 SF (日本乳剤製、固形分30%) 2部を加え、窒素置換後、80℃に保つ。下記組成のプレエマルジョンを滴下する直前に、2.5部の過硫酸アンモニウムを加え、プレエマルジョンを3時間にわたって滴下した。

1018部

120部

7

8

アクリル酸	12.5部
スチレン	338部
メチルメタクリレート	978部
2-エチルヘキシルアクリレート	353部
n-ブチルアクリレート	570部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	48部
Newcol 707SF	160部
過硫酸アンモニウム	5部

滴下終了後30分より、30分間に2.5部の過硫酸アンモニウムを25部の脱イオン水に溶かした溶液を滴下し、さらに2時間80℃に保ってエマルジョンAを得た。

【0029】製造例2

製造例1の2-ヒドロキシエチルアクリレートの代りにRMH-1052（日本乳化剤製、アクリル酸にエチレンオキシド10モル付加体を結合したモノマー）を4*

脱イオン水	238部
ダイアセトンアクリルアミド	32部
アクリル酸	3.2部
スチレン	97部
メチルメタクリレート	241部
2-エチルヘキシルアクリレート	100部
n-ブチルアクリレート	171部
Newcol 707SF	62部
過硫酸アンモニウム	1.2部

滴下終了後30分より、30分間に10.7部の過硫酸アンモニウムを7部の脱イオン水に溶かした溶液を滴下し、さらに2時間80℃に保ってエマルジョンCを得た。

※

脱イオン水	285部
ダイアセトンアクリルアミド	50部
スチレン	145部
メチルメタクリレート	50部
2-エチルヘキシルアクリレート	247部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	8部
レボノールWZ（固形分26%）	58部
過硫酸アンモニウム	2.5部

滴下30分後に0.5部の過硫酸アンモニウムを10部の脱イオン水に溶かした溶液を30分間滴下した後、さらに2時間80℃に保ってエマルジョンDを得た。

【0032】製造例5

2リットルの4つ口フラスコに脱イオン水200部を入

脱イオン水	285部
ダイアセトンアクリルアミド	25部
アクリル酸	10部
アクリルアミド	25部
スチレン	90部
メチルメタクリレート	65部
2-エチルヘキシルアクリレート	300部
Newcol 707SF	50部

* 8部使用した以外は製造例1と同じ方法でエマルジョン重合を行ないエマルジョンBを得た。

【0030】製造例3

2リットルの4つ口フラスコに脱イオン水150部、Newcol 707SF 0.6部を加え、窒素置換後80℃に保つ。下記組成のプレエマルジョンを滴下する直前に0.7部の過硫酸アンモニウムを加え、プレエマルジョンを3時間にわたって滴下した。

※【0031】製造例4

2リットルの4つ口フラスコに脱イオン水200部を入れ、80℃に加熱して窒素置換を行なった。これに下記組成のプレエマルジョンを3時間にわたって滴下した。

れ、80℃に加熱して窒素置換を行なった。これに下記組成のプレエマルジョンの5%をまずフラスコに加えて重合させた後、残りのプレエマルジョンを3時間にわたって滴下した。

過硫酸アンモニウム

滴下30分後に0.5部の過硫酸アンモニウムを10部の脱イオン水に溶かしたものを30分間で滴下し、さらに80℃で2時間保ってエマルジョンEを得た。

【0033】製造例6

2リットルの4つ口フラスコに脱イオン水242部、N*

脱イオン水	352部
ジアセトンアクリルアミド	33部
アクリル酸	3.3部
スチレン	124部
2-エチルヘキシルメタクリレート	490部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	20部
Newcol 707SF	64.5部
過硫酸アンモニウム	1.3部

滴下終了後30分より、30分間0.7部の過硫酸アンモニウムを7部の脱イオン水に溶かした溶液を滴下し、さらに2時間80℃に保ってエマルジョンFを得た。 ※

脱イオン水	352部
ジアセトンアクリルアミド	13.4部
アクリル酸	13.4部
スチレン	234.5部
メチルメタクリレート	174.2部
2-エチルヘキシルアクリレート	201部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	33.5部
Newcol 707SF	64.5部
過硫酸アンモニウム	1.3部

【0035】製造例8

滴下するプレエマルジョンを下記組成とする以外は、製★

ジアセトンアクリルアミド	67部
スチレン	266部
メチルメタクリレート	33部
2-エチルヘキシルアクリレート	300部
Newcol 707SF	64.5部
過硫酸アンモニウム	1.3部

【0036】得られたエマルジョンA~Hの性状値を表1に示した。

2.5部

*ewcol 707SF 2.4部を加え、窒素置換後80℃に保つ。下記組成のプレエマルジョンを滴下する直前に0.7部の過硫酸アンモニウムを加え、プレエマルジョンを3時間にわたって滴下した。

※【0034】製造例7

滴下するプレエマルジョンを下記組成とする以外は、製造例6と同じ方法でエマルジョンGを得た。

★造例6と同じ方法でエマルジョンHを得た。脱イオン水 352部

【表1】

表 1

エマルジョン	(a)成分	(b)成分	(c)成分	(d)成分	注1) (e)成分	注2) エマルジョン	注3) エマルジョン
	%	%	%	%	SP値	固形分%	粒径 μm
A	5	0.5	2	14	8.80	54.8	0.16
B	5	0.5	2	14	8.80	48.3	0.27
C	5	0.5	0	15	8.76	59.6	0.20
D	10	0	1.6	29	8.10	49.5	0.17
E	4.9	6.8	0	17.5	8.11	45.0	0.07
F	4.9	0.5	3	18.5	7.85	51.8	0.08
G	2	2	5	35	8.50	49.1	0.10
H	10	0	0	40	8.01	50.7	0.06

【0037】注1) (e)成分SP値は前記数式1を用いて算出した。各モノマーのSP値として、メチルメタクリレートは、9.23、2-エチルヘキシルアクリレートは7.87、2-エチルヘキシルメタクリレートは7.85、n-ブチルアクリレートは8.63をそれぞれ使用した。(J. Paint Technology, vol. 42, 176 (1970) 参照)

【0038】注2) エマルジョン固形分は、エマルジョン試料を150℃、30分加熱し、残量を測定して算出した。

【0039】注3) エマルジョン粒径測定は分光光度計を用い、700nmのO. D. (Optical density, 吸光度) が0.04~0.05程度になる様に希釈したエマルジョン希釈液の430nmと、700nmにおけるO. D. (吸光度) を測定し、そのO. D. ratio (吸光度比) を下記数式2を用いて算出し、文

献 (Bull. Industrial Chemical Research vol. 42, 142 (1964)) に記載されている検量線を用いて平均粒子径を決定した。

【数2】

$$\text{O. D. ratio} = \text{O. D. (430nm)} / \text{O. D. (700nm)}$$

【0040】2. エマルジョンと架橋剤の配合
製造例で得たエマルジョンA~Hに、アジピン酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジドを、アンモニア水でpHを8~9に調整後、表2の組み合わせで配合し、実施例1~5および比較例1~6の水性エマルジョンを得た。このエマルジョンの貯蔵安定性の結果を表2に示した。表中Xはアジピン酸ジヒドラジド、Yはマロン酸ジヒドラジドを示す。

【0041】

【表2】

表 2

実施例 比較例 No.		エマルジョン の種類	架橋剤 の種類	カルボニル基 1当量に 対する ヒドロキシ基 の当量	注4) エマルジョンの 機械安定性	注5) 40℃貯蔵性		
						10日後の 液の状態	注6) MFT (℃)	
							初 期	2ヶ月後
実 施 例	1	A	X	0.3	良 好	◎	16	16
	2	B	X	0.3	良 好	◎	17	17
	3	A	Y	0.3	良 好	◎	16	17
	4	A	X	1.0	良 好	◎	16	18
	5	D	X	1.0	良 好	◎	3	5
比 較 例	1	A	X	0.03	良 好	◎	16	16
	2	C	X	0.3	羽に固化	◎	12	12
	3	E	X	1.0	良 好	×	—	—
	4	F	X	1.0	良 好	□	11	20
	5	G	X	1.0	良 好	□	32	40
	6	H	X	1.0	羽に固化	◎	9	10

【0042】注4) エマルジョンの機械安定性は、1リットル丸缶にエマルジョン300gを入れ、ディスパー（翼径D=4.5cm）にて攪拌し、攪拌状態を目視で評価した。回転速度は約6800rpmで、回転時間は30分とした。なお、回転時、泡だちの程度に応じて、適宜消泡剤（SNデフォーマー305（サンノブコ製品））を添加した。

【0043】注5) 40℃の貯蔵性は、225mlのマヨネーズびん容器中の10日間貯蔵後のエマルジョン状態を目視で評価した。

◎：変化なし

○：ごく1部にかたまりが認められる。

□：かなり増粘している。

*×：全体がかたまる。

【0044】注6) MFT (minimum flow temperature、最低造膜温度) の測定は、0.3mmブリキ板にエマルジョンを0.3mmアプリケーターで塗装後、理化学工業（株）製のMFT測定機を用いて行なった。（J. Appl. Polymer Sci., vol. 4, 81 (1960)）

【0045】3. 塗料製造例

表2実施例1～5、比較例1、2及び6のエマルジョンを次の配合のチタン白分散ペーストに200部添加し、表3の実施例1～5、比較例1、2及び6の塗料を製造した。

*40

脱イオン水	35部
エチレングリコール	4部
ノボコスバース44C	注7) 0.5部
SN-デフォーマー305	注8) 1.5部
チタン白R-5N	注9) 100部
テキサノール	10部
アデカノールUH-420	注10) 0.8部
アンモニア水	0.2部
スラオフ72N	注11) 0.3部

注7) サンノブコ社製品

顔料分散剤

50 注8) サンノブコ社製品 消泡剤

注9) 堺化学社製品 白色顔料

注10) 旭電化工業社製品 増粘剤

注11) 武田薬品工業社製品 防腐剤

【0046】上記塗料を、EPシーラー透明（関西ペイント（株）製品；水系シーラー）を塗付した、3×70×150mmのフレキシブル板（JIS A5403）と*

*0.8×70×150mmのボンデ板に、エースプレーで、乾燥膜厚50～60μmになるように塗装した。こうして作成した塗装板による各種試験結果を表3に示した。

【表3】

表 3

使用ニマルジョン 実施例 比較例 No	塗 膜 耐 水 性 注12)				衝撃試験 注13)
	乾 燥 初 期 (20℃、 3時間乾燥)		乾 燥 後 (20℃、 7日間乾燥)		20℃7日間 乾 燥 後
	フレキシカ板	ボンデ板	フレキシカ板	ボンデ板	ボンデ板
実 施 例	1	○	◎	◎	◎
	2	○	◎	◎	◎
	3	○	◎	◎	◎
	4	◎	◎	◎	◎
	5	○	◎	◎	◎
比 較 例	1	×	×	○	×
	2	○	◎	◎	◎
	6	□	○	□	◎

【0047】注12) 塗膜の耐水性は、塗装板を乾燥後、20℃の水槽に浸漬し、24時間後に引き上げ、外觀を目視で評価した。

◎：異常なし

○：部分的にふくれがみられる。

□：全体にふくれがみられる。

×：全体に大きなふくれ、又は塗膜溶出。

【0048】注13) 塗膜の衝撃試験は、JIS 5400 (1979) 6.13.3B法に準拠して行なった。(先端半径1/2インチの拳心を塗膜上におき、500gのおもりを50cmの高さから拳心上に落下し、塗膜の状態を目視で判定した。)

◎：異常なし。

×：塗膜にわれ発生。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成9年(1997)4月28日

【公開番号】特開平4-372674
 【公開日】平成4年(1992)12月25日
 【年通号数】公開特許公報4-3727
 【出願番号】特願平3-177397
 【国際特許分類第6版】

C09D 133/24 PFW

C08F 220/54 MND

【F I】

C09D 133/24 PFW 8619-4J

C08F 220/54 MND 8619-4J

【手続補正書】

【提出日】平成8年3月1日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

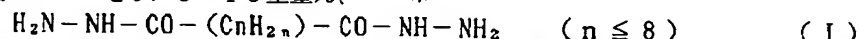
【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ダイアセトンアクリルアミド及び／又はダイアセトンメタクリルアミドを2～30重量%、(b) アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミドの総量を0～1.5重量%、(c) 水酸基含有モノマーを0.5～10重量%、 *



【請求項2】 重合性モノマー混合物が、(a) ダイアセトンアクリルアミド及び／又はダイアセトンメタクリルアミドを2～20重量%、(b) アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミドの総量を0～1.5重量%、(c) 水酸基含有モノマーを0.5～10重量%、(d) スチレンを0～35重量%、及び(e) モノマー混合体のSP値が8.0～9.3である(a)～(d)以外のモノマー混合体を33.5～97.5重量%含むものである請求項1記載の水性常乾型塗料用樹脂組成物。

【請求項3】 (c) 水酸基含有モノマーが2-ヒドロキシエチルアクリレートである請求項1又は2記載の水性常乾型塗料用樹脂組成物。

【請求項4】 界面活性剤がポリオキシエチレン及び／又はポリオキシプロピレン鎖含有アニオン界面活性剤で

* (d) スチレンを0～35重量%、及び(e) モノマー混合体のSP値が8.0～9.3である(a)～(d)以外のモノマー混合体を23.5～97.5重量%含む重合性モノマー混合物を、(f) 重合性モノマー混合物に対して0.1～6.0重量%のノニオン性及び／又はアニオン性界面活性剤存在下に乳化重合して得られるエマルジョンに(g) 下記化学式(I)で示されるジヒドラジド化合物を、エマルジョン粒子中のカルボニル基1当量に対し、ヒドラジド基が0.05～2.0当量になる様に加えてなる水性常乾型塗料用樹脂組成物。

【化1】

ある請求項1ないし3のいずれか1項記載の水性常乾型塗料用樹脂組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】水酸基含有モノマーの具体例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート等がある。このうち2-ヒドロキシエチルアクリレートが好適である。

【手続補正書】

【提出日】平成8年6月28日

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】水酸基含有モノマーの具体例としては、2

ーヒドロキシエチルアクリレート、2ーヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート等がある。このうち2ーヒドロキシエチルアクリレートが好適である。